WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

Ba

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:
C09K 19/02, 19/46
A1
(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1999 (04.02.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:
PCT/EP98/04548
(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE).

DE

197 32 381.2 25. Juli 1997 (25.07.97)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(30) Prioritätsdaten:

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Wolfgang [DE/DE]; Leimkaul 14, D-51143 Köln (DE). DÜBAL, Hans-Rolf [DE/DE]; Am Langenstück 13, D-65343 Eltville (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: FERROELECTRIC LIQUID CRYSTAL DISPLAY PROVIDED WITH ACTIVE- MATRIX ELEMENTS
- (54) Bezeichnung: FERROELEKTRISCHE FLÜSSIGKRISTALLANZEIGE MIT AKTIVEN MATRIX ELEMENTEN
- (57) Abstract

The invention concerns a liquid crystal and active-matrix display containing ferroelectric liquid crystal which features a "spontaneous bookshelf" geometry.

(57) Zusammenfassung

Ferroelektrisches Aktivmatrix-Flüssigkristalldisplay, enthaltend einen ferroelektrischen Flüssigkristall, der eine "spontaneous-bookshelf"-Geometrie ausbildet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AL	America	FI	Finalizad	LT	Litauen	SK	Slowakei
AM AT	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
	Australien	GA	Gabun .	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AU AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldan	TG	Togo
	_	GH	Ghàna	MG	Madagaskar	TJ	Tadachikistan
BB	Barbados	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BK	Belgien	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BF	Burkina Paso	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BG	Bulgarien	IR.	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BJ	Benin	IL.	Israel .	MR	Manretanien	UG	Uganda
BR	Brasilien	IS.	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
BY	Belarus	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CA	Kanada	JР	***	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik		Japan Vania	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Nemeeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik		Polen	2,,,	
CM	Kamerun		Korea	PL			
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Ruminien		·
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DB	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
RE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
			•				

WO 99/05238 PCT/EP98/04548

1

Beschreibung

Ferroelektrische Flüssigkristallanzeige mit aktiven Matrix Elementen

Neben nematischen und cholesterischen Flüssigkristallen werden in jüngerer Zeit auch optisch aktive geneigt smektische (ferroelektrische) Flüssigkristalle in kommerziellen Displayvorrichtungen verwendet.

Clark und Lagerwall konnten zeigen, daß der Einsatz ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLC) in sehr dünnen Zellen zu optoelektrischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 schnellere Schaltzeiten haben (siehe z. B. EP-A 0 032 362). Aufgrund dieser und anderer günstiger Eigenschaften, z. B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu blickwinkelunabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für Anwendungsgebiete wie Computerdisplays gut geeignet.

Für die Verwendung von FLCs in elektrooptischen oder vollständig optischen Bauelementen benötigt man entweder Verbindungen, die geneigte bzw. orthogonale smektische Phasen ausbilden und selbst optisch aktiv sind, oder man kann durch Dotierung von Verbindungen, die zwar solche smektischen Phasen ausbilden, selbst aber nicht optisch aktiv sind, mit optisch aktiven Verbindungen ferroelektrische smektische Phasen induzieren. Die gewünschte Phase soll dabei über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil sein.

25

10

15

20

Die einzelnen Bildelemente (Pixel) eines LC Displays sind üblicherweise in einer x,y Matrix angeordnet, die durch die Anordnung je einer Serie von Elektroden (Leiterbahnen) entlang der Reihen und der Spalten an der Unter- bzw.

Oberseiteseite des Displays gebildet wird. Die Kreuzungspunkte der horizontalen (Reihen-) und vertikalen (Spalten-) Elektroden bilden adressierbare Pixel.

Diese Anordnung der Bildpunkte bezeichnet man üblicherweise als eine passive Matrix. Zur Adressierung wurden verschiedene Multiplex-Schemata entwickelt, wie beispielsweise in Displays 1993, Vol. 14, Nr. 2, S. 86-93 und Kontakte 1993 (2), S. 3-14 beschrieben. Die passive Matrixadressierung hat den Vorteil einer einfacheren Herstellung und damit verbundenen geringen Herstellkosten, jedoch den Nachteil. daß die passive Adressierung immmer nur zeilenweise erfolgen kann, was dazu führt, daß die Adressierungszeit des gesamten Bildschirms bei N Zeilen, das Nfache der Zeilenadressierungszeit beträgt. Bei üblichen Zeilenadressierungszeiten von ca. 50 Mikrosekunden bedeutet das eine Bildschirmadressierungszeit von ca. 60 Millisekunden bei z.B. HDTV Norm (High Definition TV, 1152 Zeilen), d.h. einer maximalen Bildfrequenz von ca. 16 Hz, zu langsam für bewegte Bilder. Zudem ist die Darstellung von Graustufen schwierig. Auf der FLC-Konferenz in Brest, Frankreich (20.-24 Juli 1997, siehe Abstract Book) wurde ein passives FLC Display mit digitalen Graustufen vorgestellt, bei dem jeder der RGB Bildpunkte (RGB= red, green, blue) in Unterpunkte unterteilt wurde, wodurch vermittels partiellem Schalten die Darstellung von Grauwerten in digitaler Form ermöglicht wird. Der Nachteil dieser Methode ist eine starke Erhöhung der Anzahl benötigter Bildschirmtreiber und damit der Kosten (im Fall des obigen Bildschirm werden dreimal soviele Treiber benötigt, wie bei einem normalen FLC Display ohne digitale Graustufen).

20

25

5

10

15

Bei der sogenannten Aktivmatrix-Technologie (AMLCD) wird üblicherweise ein nichtstrukturiertes Substrat mit einem Aktivmatrix-Substrat kombiniert. An jedem Pixel des Aktivmatrixsubstrates ist ein elektrisch nichtlineares Element, beispielsweise ein Dünnschichttransistor, integriert. Bei dem nichtlinearen Element kann es sich auch um Dioden, Metall-Insulator-Metall u.ä. Elemente handeln, die vorteilhaft mit Dünnschichtverfahren hergestellt werden und in der einschlägigen Literatur beschrieben sind (s. z.B. T. Tsukuda, TFT/LCD: Liquid Crystal Displays Addressed by Thin-Film Transistors, Gordon and Breach 1996, ISBN 2-919875-01-9 und darin zitierte Literatur).

30 .

10

15

20

25

Aktivmatrix-LCD werden üblicherweise mit nematischen Flüssigkristallen im TN(twisted nematics), ECB- (electrically controlled birefringence), VA- (vertically
aligned) oder IPS- (in plane switching) Modus betrieben. In jedem Fall wird durch die
aktive Matrix an jedem Bildpunkt ein elektrisches Feld individueller Stärke erzeugt,
das eine Orientierungsänderung und damit eine Änderung der Doppelbrechung
erzeugt, die wiederum im polarisierten Licht optisch sichtbar ist. Ein
schwerwiegender Nachteil dieser Verfahren ist die mangelnde Videofähigkeit, d.h.
die zu langsamen Schaltzeiten nematischer Flüssigkristalle.

Unter anderem aus diesem Grunde wurden Flüssigkristallanzeigen, die auf der Kombination aus ferroelektrischen Flüssigkristallmaterialien und aktiven Matrix Elementen beruhen, z.B. in WO 97/12355, Ferroelectrics 1996, 179, 141-152 oder bei W.J.A.M. Hartmann (Dissertation, Eindhoven 1992) vorgeschlagen.

Im letzteren Fall wird eine Kombination aus der sogenannten 'Quasi-bookshelf Geometrie' (QBG) eines FLC und einer TFT (Thin-Film-Transistor) Aktivmatrix genutzt und damit gleichzeitig eine hohe Schaltgeschwindigkeit, Graustufen und hohe Transmission erzielt. Allerdings ist die QBG nicht über einen weiten Temperaturbereich stabil, da durch die Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke die feldinduziert Lagenstruktur aufbricht oder sich dreht.

Die in kommerziellen FLC-Displays verwendete kommerzialisierte 'Chevron'-Geometrie (C1 oder C2) besitzt zwar eine hinreichend hohe Temperaturstabilität, jedoch keine ausreichende Helligkeit, da der effektive Tiltwinkel stark von seinem optimalen Wert entfernt liegt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Aktivmatrix-Flüssigkristalldisplay (LCD) enthaltend einen ferroelektrischen Flüssigkristall, der eine "spontaneous bookshelf'-Geometrie (SBG) ausbildet. Diese wird nicht wie bei der QBG durch Anlegen elektrischer

Felder erzeugt und ist damit temperaturinstabil, sondem im Gegenteil über einen weiten Temperaturbereich stabil.

Die SBG wird erfindungsgemäß im Temperaturbereich der S_c'-Phase ausgebildet. Für eine Definition von "bookshelf" bzw. "spontaneous bookshelf" Geometrie siehe z.B. J.W. Goodby et al., Ferroelectric Liquid Crystals, Gordon & Breach, Philadelphia 1992, "Introduction to Ferroelectric Liquid Crystals; und Mizutani et al. in Conference Summaries, 6th Int. Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Brest, 1997, Seite 66.

10

15

20

25

30

5

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist eine ferroelektrische Aktiv-MatrixFlüssigkristallanzeige mit einem ferroelektrischen Flüssigkristall, wobei der
Flüssigkristall eine oder mehrere mesogene Verbindungen enthält und wobei diese
mesogenen Verbindungen eine Kernstruktur aus zwei oder mehr Ringverbindungen
und eine oder zwei Seitenketten enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß
mindestens eine mesogene Verbindung mindestens eine teil- oder perfluorierte
Seitenkette aufweist.

Das erfindungsgemäße ferroelektrische Aktivmatrix-Flüssigkristalldisplay ist in hohem Maße praxistauglich, da es hohe Transmission, kurze Schaltzeit, Graustufen und einen weiten Temperaturbereich miteinander vereinbart.

Weiterhin weist das erfindungsgemäße Aktivmatrix-FLC-Display keine "zig-zag"-Deformationen auf, oder wenn, dann von derart geringer Ausprägung, daß sie nicht ins Gewicht fallen.

Erfindungsgemäß eingesetzte Displays, weisen eine weitgehend aufrechte, d. h. nicht geknickte ("non-chevron") smektische Lagenstruktur und einen hohen effektiven Tiltwinkel von mehr als 15° auf, und damit eine hohe Helligkeit und einen hohen Kontrast. Darüber hinaus können solche Displays vorteilhaft

Elektrodenabstände von im allgemeinen 1 bis 4 μ m, bevorzugt mindestens 1,5 μ m, besonders bevorzugt mindestens 1,8 μ m, aufweisen und lassen sich dennoch bei Spannungen von \leq 40 Volt, bevorzugt \leq 30 V schalten, besonders bevorzugt \leq 15 V, insbesondere \leq 10 V.

5

Die spontane Polarisation des erfindungsgemäßen Aktiv-Matrix-FLCD liegt unterhalb 100 nC/cm², bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 30 nC/cm², besonders bevorzugt 0,5 bis 15 nC/cm², insbesondere im Bereich von 1 bis 9 nC/cm² bei der Betriebstemperatur des Displays, d.h. vorzugsweise bei 30°C.

10

Bevorzugt sind insbesondere Aktiv-Matrix-FLCD mit einem 'layer-leaning angle' von kleiner als 10°, einer Spontanpolarisation von von 1 bis 9 nC/cm², einem Schaltwinkel (gleich zweifacher Tiltwinkel) von 35-55°, enthaltend mindestens zwei mesogene Strukturen der Formel (I).

15

Bevorzugt sind insbesondere auch poly-Silikon-Aktiv-Matrix-FLCD mit einem 'layer-leaning angle' von kleiner als 10°, einer Spontanpolarisation von von 0,1 bis 30 Nanocoulomb pro Quadratzentimeter, einem Schaltwinkel (gleich zweifacher Tiltwinkel) von 35-55°, enthaltend mindestens zwei mesogene Strukturen der Formel (I).

20

Besonders bevorzugt sind Aktiv-Matrix-FLCD mit einem 'layer-leaning angle' von kleiner als 10°, einer Spontanpolarisation von von 1 bis 9 Nanocoulomb pro Quadratzentimeter, einem Schaltwinkel (gleich zweifacher Tiltwinkel) von 35-55°, enthaltend eine FLC Mischung mit mindestens 10 Komponenten, davon mindestens fünf mesogene Strukturen der Formel (I), die mindestens zusamengenommen einen Gewichtsanteil von 30 % an der Mischung ausmachen.

25

Mesogen bedeutet im Sinne der Erfindung, daß die Verbindung allein oder in Mischung mit anderen mesogenen Verbindungen eine Flüssigkristallphase, vorzugsweise eine ferroelektrische, ausbildet.

Bevorzugt mesogene Verbindungen mit teil- oder perfluorierter Seitenkette sind solche der Formel (I),

$$R(-A^{1}-M^{1})_{a}(-A^{2}-M^{2})_{b}(-A^{3}-M^{3})_{c}-A^{4}-B-R_{f}$$
 (I)

in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R ist

5

10

15

a) Wasserstoff, -F, -Cl, -CF₃, -OCF₃ oder -CN,

b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder

b2) eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-,
Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder

b3) ein oder mehrere H-Atome durch F, CN und/oder CI ersetzt sein können und/oder

b4) die terminale CH₃-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:

$$R^3$$
 R^4
 R^5

$$\begin{array}{c|c}
R^4 & R^3 \\
\hline
O & O \\
R^3 & R^6 & R^7
\end{array}$$

$$R^3$$
 Q R^5

$$0 \longrightarrow 0$$
 R^3
 R^4

$$R^3$$
 R^4

$$R^5$$
 O
 O
 R^3

$$R^5$$
 R^4
 R^3

$$R^{5}$$
 R^{5}
 R^{5}

$$R^{5}$$
 O
 O

c) B-R

5

10

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁵ sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff
- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
 eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-

Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder

- b2) eine oder zwei CH₂-Gruppen durch -CH=CH- ersetzt sein können,
- c) R⁴ und R⁵ zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton-oder Valerolacton-System gebunden sind;

R, ist

5

10

15

20

25

30

ein geradkettiger oder verzweigter teil- oder perfluorierter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

- a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂- oder CF₂- Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder
- b) eine oder mehrere CH₂- oder CF₂-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-,
 Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3 Cyclopentylen ersetzt sein können;

B ist

$$-O_{-}, -S_{-}, -(CH_{2})_{n+1}-O_{-}, -O_{-}(CH_{2})_{n+1}-, -(CH_{2})_{n+1}-S_{-}, -S_{-}(CH_{2})_{n+1}-, -CO_{-}(CH_{2})_{n}-, \\ -CO_{-}O_{-}(CH_{2})_{n}-, -O_{-}CO_{-}(CH_{2})_{n}-, -CO_{-}S_{-}(CH_{2})_{n}-, -S_{-}CO_{-}(CH_{2})_{n}-, -CS_{-}O_{-}(CH_{2})_{n}-, \\ -O_{-}CS_{-}(CH_{2})_{n}-, -SO_{2}_{-}(CH_{2})_{n}-, -OSO_{2}_{-}(CH_{2})_{n}-, -CH_{-}CH_{-}, -C_{-}CH_{-}CH_{-}, -C_{-}CH_{-}CH_{-}, -C_{-}CH_{-}CH_{-}, -C_{-}CH_{-}CH_{-}CH_{-}, -C_{-}CH_$$

m, n sind gleich oder verschieden unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 15, k ist eine ganze Zahl von 0 bis 4 und l ist eine ganze Zahl von 1 bis 6, mit der Maßgabe, daß $m+n \le 15$ ist;

M¹, M², M³ sind gleich oder verschieden

10

15

20

25

30

-O-CO-CH₂-CH₂-, -CH=N- oder eine Einfachbindung;

A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, CH₃, C₂H₅, OCH₃, CF₃, OCF₃ und/oder CN ersetzt sein können, 1,3-Phenylen, wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können. Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F. Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH3 und/oder F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F. Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F. Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, Naphtalin-1,4-diyl oder Naphtalin-1,5-diyl, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Phenanthren-2,7-diyl oder 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-diyl, wobei jeweils ein, zwei oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Indan-2,5-diyl, Indan-1-on-2,5-diyl, Benzothiazol-2,6-diyl, Benzothiazol-2,5-diyl, Benzoxazol-2,6-diyl, Benzoxazol-2,5-diyl, Benzofuran-2,5-diyl, Benzofuran-2,6-diyl, 2,3-Dihydrobenzofuran-2,5-diyl, Piperazin-1,4diyl, Piperazin-2,5-diyl, 1-Alkyl-1-silacyclohexylen-1,4-diyl oder 1,3-Dioxaborinan-2.5-divl:

a, b, c sind null oder eins,

10

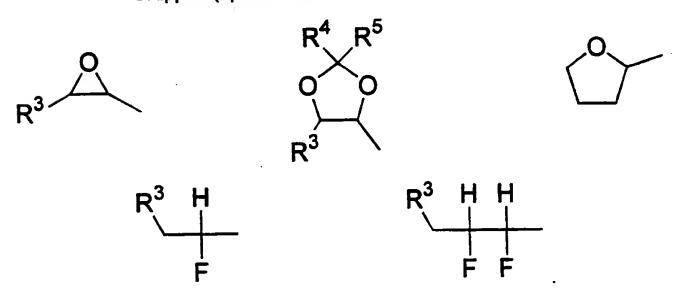
15

mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier fünf- oder mehrgliedrige Ringsysteme enthalten darf.

Bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen:

R ist bevorzugt gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff, -F, -OCF₃, oder -CN,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 18 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂-ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine CH₂-Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder
 - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder
 - b4) die terminale CH₃-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:



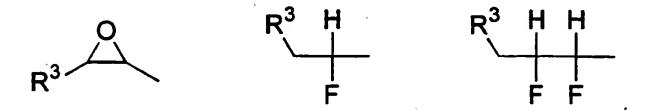
20 R ist besonders bevorzugt gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei

WO 99/05238 PCT/EP98/04548

11

- b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂ersetzt sein können und/oder
- b2) eine CH₂-Gruppe durch 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder
- b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder
- b4) die terminale CH₃-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:



R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁵ sind bevorzugt gleich oder verschieden

a) Wasserstoff,

5

10

15

20

25

- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine CH₂-Gruppe durch -CH=CH- ersetzt sein kann,
- c) R⁴ und R⁵ zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton-oder Valerolacton-System gebunden sind.

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁵ sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei
 b1) eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt sein kann

c) R⁴ und R⁵ zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton-oder Valerolacton-System gebunden sind.

5 R₁ ist bevorzugt

10

15

30

ein geradkettiger teil- oder perfluorierter Alkylrest mit 2 bis 18 C-Atomen, wobei

- a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂- oder CF₂- Gruppen durch -O-, -CO-O- oder -O-CO- ersetzt sein können und/oder
- b) eine CH₂- oder CF₂-Gruppe durch -CH=CH-, -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein kann.

R¹ ist besonders bevorzugt

ein geradkettiger perfluorierter Alkylrest mit 4 bis 16 C-Atomen, wobei

a) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CF₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können.

B ist bevorzugt

B ist besonders bevorzugt

WO 99/05238 PCT/EP98/04548

13

M¹, M², M³ sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden
-CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂- oder eine Einfachbindung.

A¹, A², A³, A⁴ sind bevorzugt gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl, CH₃ und/oder CN ersetzt sein können, 1,3-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, wobei jeweils ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Phenanthren-2,7-diyl oder 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-diyl, wobei jeweils ein, zwei oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Indan-2,5-diyl, Benzothiazol-2,6-diyl oder Benzothiazol-2,5-diyl.

20

25

30

5

10

15

A¹, A², A³, A⁴ sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, 1,3-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, Thiophen-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Phenanthren-2,7-diyl oder 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-diyl, wobei jeweils ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können oder Indan-2,5-diyl.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind solche der Formeln (I-1) bis (I-64):

$$R \longrightarrow -OCH_2R_f$$
 (I-1)

$$R_1H_2CO$$
 R (1-2)

$$R_r \circ C \circ O \longrightarrow R$$
 (I-4)

$$R_1H_2CO$$
 R_1H_2CO R_1H_2CO

$$R_r \circ C \circ O \longrightarrow R$$
 (I-8)

$$R_1H_2CO$$
 R (I-10)

$$R_{1}H_{2}CO \xrightarrow{\qquad \qquad } R$$
 (I-14)

$$R \longrightarrow O \longrightarrow O-CO-R_f$$
 (I-15)

$$R_{\Gamma}OC-O-\sqrt{N}=O-\sqrt{N}=R$$
(I-16)

$$R \longrightarrow \begin{array}{c} X \\ O \longrightarrow \\ O \longrightarrow$$

$$R \xrightarrow{X} O \xrightarrow{O} O \xrightarrow{O} O CH_2R_f$$
 (I-19)

$$R_1H_2CO$$
 R
 R
 R

$$R \longrightarrow O \longrightarrow O-CO-R_f$$
 (I-21)

$$R_{r}$$
-OC-O \longrightarrow R (I-22)

$$R \longrightarrow O \longrightarrow O-CO-R_f$$
 (I-23)

$$R - \bigvee_{O - \bigvee_{O - \bigvee_{O} - OCH_2R_f}} O X$$
 (I-25)

$$R - \bigvee_{O - \bigvee_{O - \bigvee_{I \in \mathcal{P}_I}} O \cap \mathcal{R}_I} X$$
 (I-27)

$$R_1H_2CO$$
 X (I-28)

$$R \longrightarrow O \longrightarrow X$$

$$O \longrightarrow O - CO - R_f$$
(I-31)

$$R_{r}$$
OC-O- X (I-32)

$$R - COOR_f$$
 (I-33)

$$R - \bigvee_{N=0}^{O} - \bigvee_{COOR_f}$$
 (I-34)

$$R - \bigvee_{O - \bigvee_{O - \bigvee_{O - \bigcap_{I \in OOR_f}}} COOR_f} X$$
 (I-35)

$$R \xrightarrow{X} O \xrightarrow{COOR_f} (I-37)$$

$$R \xrightarrow{X} O \longrightarrow COOR_f$$
 (I-38)

$$R \xrightarrow{X} O \xrightarrow{COOR_f} (I-39)$$

$$R \longrightarrow COOR_f$$
 (I-40)

$$R_1H_2CO$$
 R_2CO
 R_1H_2CO
 R_2CO
 R_2CO
 R_2CO
 R_2CO
 R_2CO
 R_2CO
 R_2CO
 R_2CO
 R_2CO

$$R_{r}$$
 OC-O- R (1-44)

$$R \xrightarrow{X} O O O CH_2R_f$$
 (I-47)

$$R \xrightarrow{X} X O O - O-CO-R_f$$
 (I-48)

$$R \xrightarrow{X} O O \longrightarrow O CH_2R_f$$
 (I-51)

10

15

20

25

30

wobei X gleich F, Cl oder CN ist und R, R, die für die Formel (I) angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

Die erfindungsgemäß verwendeten FLC-Mischungen bestehen aus mindestens 2, vorzugsweise 3 bis 30 besonders bevorzugt 4 bis 20 Komponenten.

Davon sind im allgemeinen mindestens 2, vorzugsweise 3 bis 25, besonders bevorzugt 4 bis 20 Verbindungen der Formel (I).

Die Mischungen enthalten im allgemeinen mindestens 5, vorzugsweise mindestens 20, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I).

Arbeitsphase ist eine chiral getiltete Phase, vorzugsweise die S_c -Phase. Vorzugsweise enthalten die Mischungen eine nicht optisch aktive Basismischung, vorzugsweise in einem Anteil von > 50 %, und eine oder mehrere optisch aktive Verbindungen (Dotierstoffe), die selbst flüssigkristallin sein können, aber nicht flüssigkristallin sein müssen.

Vorzugsweise beträgt im Bereich der Gebrauchstemperatur, der "layer leaning" Winkel, d.h. der Winkel zwischen smektischer Schichtennormale und der inneren Glas- bzw. Kunststoffoberfläche der Trägerplatten weniger als die Hälfte des Tiltwinkels der ferroelektrischen Flüssigkristallphase.

Der sogenannte "layer leaning" Winkel ist ein Maß für das Auftreten einer "chevron", d.h. geknickten Lagenstruktur. Er wird definiert als der Winkel zwischen der smektischen Schichtennormale und der inneren Substratoberfläche der Trägerplatten des Displays. Bei einem "layer leaning" Winkel von 0°C liegt eine "bookshelf" Anordnung vor, die eine sehr hohe Helligkeit und einen sehr hohen Kontrast ermöglicht. Darüber hinaus entstehen keine störenden "zig-zag" Defektlinien in der Flüssigkristallschicht. Je kleiner der "layer leaning" Winkel in der

10

15

20

25

30

hier gebrauchten Definition, desto mehr stehen die smektischen Lagen senkrecht zur Trägerplatte und desto geringer ist die Ausbildung eines "chevrons". Ist der "layer leaning" Winkel jedoch gleich dem Tiltwinkel der smektischen Phase, so bildet sich ein Knick, also ein "chevron" maximaler Ausprägung bei minimaler Helligkeit und maximaler Störung durch "zig-zag" Defektlinien aus.

Vorzugsweise bestehen die Mischungen zu mehr als 75 Gew.-% aus Verbindungen der Formel (I).

Weitere Komponenten sind vorzugsweise mesogene, insbesondere smektogene und/oder netamogene Verbindungen, besonders bevorzugt mit thermodynamisch stabilen, smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen.

Ganz besonders bevorzugt als solche weiteren Komponenten sind Verbindungen der Formel (II)

$$R^{1}(-A^{5}-M^{4})_{d}(-A^{6}-M^{5})_{e}(-A^{7}-M^{6})_{a}-A^{8}-R^{2}$$
 (II)

in der

R¹, R² gleich oder verschieden unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen und Bevorzugungen wie R in Formel (I) haben, mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste R¹, R² Wasserstoff, -F, -CI, -CF₃, -OCF₃ oder -CN sein kann, und

M⁴, M⁵, M⁶, A⁵, A⁶, A⁷, A⁸, d, e, g gleich oder verschieden unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen und Bevorzugungen wie respektive M¹, M², M³, A¹, A², A³, A⁴, a, b, c in Formel (I) haben.

Dazu gehören z. B.:

- Derivate des Phenylpyrimidins, wie beispielsweise in WO 86/06401, US-4 874 542 beschrieben,
- metasubstituierte Sechsringaromaten, wie beispielsweise in EP-A 0 578 054 beschrieben,

- Siliziumverbindungen, wie beispielsweise in EP-A 0 355 008 beschrieben,
- mesogene Verbindungen mit nur einer Seitenkette, wie beispielsweise in EP-A 0 541 081 beschrieben.
- Hydrochinonderivate, wie beispielsweise in EP-A 0 603 786 beschrieben,
- Phenylbenzoate und Biphenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 1984, 58, 3; Liq. Cryst. 1987, 2, 63; Liq. Cryst. 1989, 5, 153 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben,
 - Thiadiazole, wie beispielsweise in EP-A 0 309 514 beschrieben,
- Biphenyle wie beispielsweise in EP 207.712 oder Adv. Liq. Cryst. Res. Appl. (Ed. Bata, L.) 3 (1980) beschrieben,
 - Phenylpyridine wie beispielsweise in Ferroelectrics 1996, 180, 269 oder Liq. Cryst. 1993, 14, 1169 beschrieben.
 - Benzanilide wie beispielsweise in Liq. Cryst. 1987, 2, 757 oder Ferroelectrics 1984, 58, 81 beschrieben,
 - Terphenyle wie beispielsweise in Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991, 195, 221; PCT-WO 89/02.425 oder Ferroelectrics 1991, 114, 207 beschrieben,
 - 4-Cyanocyclohexyle wie beispielsweise in Freiburger Arbeitstagung Fluessigkristalle 1986, 16, V8 beschrieben,
- 5-Alkylthiophencarbonsäureester wie beispielsweise in Butcher, J.L.,
 Dissertation Nottingham 1991 beschrieben und
 - 1,2-Diphenylethane wie beispielsweise in Liq. Cryst. 1991, 9, 253 beschrieben,
- Als chirale, nicht racemische Dotierstoffe beispielsweise:
 - optisch aktive Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 1984, 58, 3 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranether, wie beispielsweise in EP-A 0 263 437 und WO-A 93/13093 beschrieben,

15

20

25

- optisch aktive Oxiranester, wie beispielsweise in EP-A 0 292 954 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanether, wie beispielsweise in EP-A 0 351 746 beschrieben.
- optisch aktive Dioxolanester, wie beispielsweise in EP-A 0 361 272 beschrieben.
 - optisch aktive Tetrahydrofuran-2-carbonsäureester, wie beispielsweise in EP-A 0 355 561 beschrieben,
 - optisch aktive 2-Fluoralkylether, wie beispielsweise in EP-A 0 237 007, EP-B 428 720 und US-5,051,506 beschrieben und
 - optisch aktive α -Halogencarbonsäureester, wie beispielsweise in US 4,855,429 beschrieben.

Besonders bevorzugte weitere Komponenten der Formel (I) sind solche der Gruppen A bis M:

A. Phenylpyrimidinderivate der Formel (III),

$$R^1-A^1-A^2-R^2 \qquad (III)$$

worin

R¹ und R² jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-O-, -CO-S-, S-CO-, -CHHalogen, -CHCN- und/oder -CH=CH-ersetzt sein können,

A¹ 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder eine Einfachbindung, und A²

$$- \bigvee_{N} \cdot \bigvee_$$

oder

10

15

20

26

bedeutet, wobei

- Z -O-CO-, -CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH₂O-, -OCH₂- oder -CH₂CH₂- bedeutet.
- B. Verbindungen mit nur einer Seitenkette der Formel (IV),

$$R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e}(-M^{3})_{f}(-A^{4})-H$$
 (IV)

worin bedeuten:

- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂- Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können,
- A¹, A², A³, A⁴ gleich oder verschieden

 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, (1,3,4)-

Thiadiazol-2,5-diyl oder Naphthalin-2,6-diyl,

M¹, M², M³ gleich oder verschieden

-CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂- oder -CH₂-CH₂-,

- a, b, c, d, e, f null oder eins, unter der Bedingung, daß die Summe aus a + c + e 0, 1, 2 oder 3 ist.
- 25 C. Metasubstituierte Verbindungen der Formel (V),

$$R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e}(-M^{3})_{f} \xrightarrow{X_{1}} X_{2}$$

10

15

20

worin bedeuten:

R¹, R² gleich oder verschieden

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-, oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können,

A¹, A², A³ gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, und A¹ auch

$$\begin{array}{c} X_8 \\ X_5 = X_6 \end{array}$$

M¹, M², M³ gleich oder verschieden

$$X^{1}$$
, X^{2} , X^{3} , X^{4} , X^{5} , X^{6} , X^{7} , X^{8}

CH oder N, wobei die Zahl der N-Atome in einem Sechsring 0,1 oder 2 beträgt,

- a, b, c, d, e, f null oder eins,
 unter der Bedingung, daß die Summe aus a + c + e 0, 1, 2 oder 3 ist.
- 25 D. Siliziumverbindungen der Formel (VI),

$$R^{1}(-A^{1})_{i}(-M^{1})_{k}(-A^{2})_{l}(-M^{2})_{m}(-A^{3})_{n}-R^{2}$$
 (VI)

10

15

25

worin bedeuten:

R¹ ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C- Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können,

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß eine nicht an Sauerstoff gebundene CH₂-Gruppe durch -Si(CH₃)₂- ersetzt ist,

A¹, A², A³ gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können oder (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M¹, M² gleich oder verschieden -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, i, k, l, m, n null oder 1, mit der Maßgabe, daß i + I + n gleich 2 oder 3 ist.

20 E. Hydrochinonderivate der Formel (VII),

$$R^{1}-A^{1}-CO-O$$
 R^{3}
 $O-CO-A^{2}-R^{2}$
(VII)

worin bedeuten:

R¹, R² gleich oder verschieden

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bzw. 3 bis 16, vorzugsweise 1 bzw. 3 bis 10 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-,

-O-CO-, -CO-O-, vorzugsweise -O-, -O-CO-, -CO-O- ersetzt sein können.

R³ -CH₃, -CF₃ oder -C₂H₅, vorzugsweise -CH₃ oder -CF₃,

A¹, A² gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, vorzugsweise 1,4-Phenylen.

F. Pyridylpyrimidine der Formel (VIII),

$$R^{1} \xrightarrow{A-B} C=D \qquad R^{2}$$
(VIII)

10

5

worin bedeuten:

A gleich N und B gleich CH oder A gleich CH und B gleich N, C gleich N und D gleich CH oder C gleich CH und D gleich N, wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch CF-Gruppen ersezt sein können,

15

R¹, R² gleich oder verschieden, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder

20

G. Phenyibenzoate der Formel (IX),

-O-CO-O- ersetzt sein können.

$$R^{1}(-A)_{a}(-M^{1})_{b}(-A)_{c}(-M^{2})_{d}(-A)_{e}-R^{2}$$
 (IX)

25

wobei bedeuten:

R¹, R² gleich oder verschieden

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht

10

15

20

30

terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können,

A gleich 1,4-Phenylen,

M¹, M² gleich oder verschieden -CO-O-, -O-CO-,

a, b, c, d, e null oder eins,

unter der Bedingung, daß a + c + e = 2 oder 3 und b + d = 1 oder 2 ist.

H. Optisch aktive Phenylbenzoate der Formel (X),

$$R^{1}(-A)_{a}(-M^{1})_{b}(-A)_{c}(-M^{2})_{d}(-A)_{e}-R^{2}$$
 (X)

wobei bedeuten:

R¹, R² gleich oder verschieden

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, und worin wenigstens einer der Reste R¹, R² eine verzweigte, optisch aktive Alkylgruppe ist,

A gleich 1,4-Phenylen,

M¹, M² gleich oder verschieden

-CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung,

a, b, c, d, e null oder eins,

unter der Bedingung, daß a + c + e = 2 oder 3 und b + d = 1 oder 2 ist.

25 I. Optisch aktive Oxiranether der Formel (XI)

$$R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e} - O \xrightarrow{*} R^{2} R^{3}$$

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- ein chirales Zentrum
- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-, oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können, oder die nachfolgende, optisch aktive Gruppe,

10

15

20

5

R², R³, R⁴, R⁶, R⁶, R⁷ gleich oder verschieden

Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

- P -CH₂- oder -CO-,
- A¹, A², A³ sind gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome jeweils durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M¹, M² gleich oder verschieden

a, b, c, d, e null oder eins.

25

Die asymmetrischen C-Atome des Oxiranrings oder der Oxiranringe können gleich oder verschieden R oder S konfiguriert sein.

15

20

25

J. Optisch aktive Oxiranester der Formel (XII),

$$R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e} - O R^{2}$$
(XII)

5 wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- ein chirales Zentrum
- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können,
- R², R³, R⁴ gleich oder verschieden

 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis

 16 C-Atomen.
- A¹, A², A³ gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome jeweils durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

- M¹, M² gleich oder verschieden
 -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-,
 a, b, c, d, e null oder eins.
- Die asymmetrischen C-Atome des Oxiranrings können gleich oder verschieden R oder S konfiguriert sein.

10

15

20

25

K. Optisch aktive Dioxolanether der Formel (XIII),

$$R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e} - O R^{2}$$
(XIII)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- * ein chirales Zentrum
- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können,

R², R³, R⁴ gleich oder verschieden

Wasserstoff, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16
bzw. 3 bis 10 C-Atomen oder ein Alkenylrest mit 2 bis 16 C-Atomen,
wobei R² und R³ zusammen auch -(CH₂)₅- sein können,

A¹, A², A³ gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M¹, M² gleich oder verschieden

a, b, c, d, e null oder eins.

Asymmetrische C-Atome des Dioxolanrings können, gleich oder verschieden, R oder S konfiguriert sein.

10

15

20

25

L. Optisch aktive Dioxolanester der Formel (XIV),

$$R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e} - O R^{2}$$
(XIV)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- ein chirales Zentrum
- ein geradkettiger oder verzweigter Alkyrest mit 1 bis 16 bzw. 3 bis 16 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂ Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO- oder -CO-O- ersetzt sein können,
- R², R³, R⁴ gleich oder verschieden

Wasserstoff oder ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 10 bzw. 2 bis 10 C-Atomen, wobei R² und R³ zusammen auch -(CH₂)₅- sein können,

A¹, A², A³ sind gleich oder verschieden

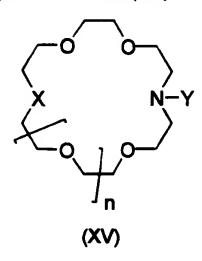
1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M¹, M² gleich oder verschieden

a, b, c, d, e null oder eins.

Asymmetrische C-Atome des Dioxolanrings können, gleich oder verschieden, R oder S konfiguriert sein.

M. Makrocyclische Verbindungen der Formel (XV),



mit

n : 0, 1

5

10

15

20

Y:-CO-(t-Butyl), -CO-(Adamantyl), -CO-Alkyl

X:-O-,-N(Y)-.

Die Herstellung der Flüssigkristallkomponenten der Formel (I) bis (XV) erfolgt nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie sie beispielsweise in Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart oder auch den zitierten Schriften beschrieben werden.

Insbesondere wird die Herstellung von Verbindungen der Formel (I) z. B. beschrieben in E. P. Janulis et al., Ferroelectrics 1988, 85, 375-384; H. T. Nguyen et al., Liq. Cryst. 1991, 10, 389; S. Misaki et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981, 66, 123-132; L. M. Yagupolski et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980, 56 (Letters), 209-215; A. V. Ivashchenko et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981, 67, 235-240; H. Liu, H. Nohira, Liq. Cryst. 1996, 20, 581-586; ibid. 1997, 22, 217-222; EP-B 255 236; WO 91/00897; WO 93/22396; WO 96/15092.

Die Herstellung der Mischung kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen.

Das erfindungsgemäße Display enthält Polarisatoren, Elektroden, z. B. aus Indium-Zinn-Oxid, Substrate aus Kunststoff oder dünnem Glas, die mit einer 5

10

15

20

25

Orientierungsschicht und möglicherweise weiteren Funktionsschichten
(Passivierungs-, Diffusionssperr-, Isolations-, Antireflex- usw. Schichten) versehen
sind, einer Flüssigkristallschicht und aktiven Dünnschichtelementen. Letztere umfaßt
die möglichen Typen aSi-TFT, pSi-TFT, Dioden, Metall-Insulator-Metall (MIM)
Elemente. Das erfindungsgemäße Display kann auch vom Typ in-plane switchingLCD, AM-ECB oder ein ähnlich arbeitendes active matrix Flüssigkristalldisplay sein.
(siehe z. B. C. Prince, Seminar Lecture Notes, Volume I, p. M-3/3-M-3/22, SID
International Symposium 1997, Boston, USA; B. B.Bahadur, Liquid Crystals
Application and Uses, Vol. 1, pp. 410, World Scientific Publishing, 1990; E. Lüder,
Recent Progress of AMLCD's, Proceedings of the 15th international display research
conference, 1995, p.9-p.12).

Darüber hinaus können solche Displays vorteilhaft Elektrodenabstände von mehr als 1,5 µm, insbesondere von mehr als 1,8 µm aufweisen und lassen sich dennoch bei niedrigen Spannungen unterhalb von 30 Volt schalten. Der im Vergleich zu den bisher zitierten FLC -Displays große Elektrodenabstand ermöglicht eine hohe Ausbeute bei der Fertigung.

Die Ansteuerung des erfindungsgemäßen Displays kann wie in der einschlägigen Literatur ausführlich beschrieben erfolgen (siehe z.B. C. Prince, Seminar Lecture Notes, Volume I, p. M-3/3-M-3/22, SID International Symposium 1997, Boston, USA oder T. Tsukuda, siehe oben).

Entscheidend für die elektro-optischen Eigenschaften und Speichereigenschaften des Displays ist die ca. 1-3 µm dicke FLC-Schicht, deren Schichtdicke, vorzugsweise durch Abstandshalter festgelegt wird. Diese Abstandshalter können eingemischte Teilchen, wie Kugeln, oder auch strukturierte Säulen im Displayinneren sein.

Die gesamte, üblicherweise mit einem Kleberahmen verschlossene Zelle kann elektrisch, beispielsweise durch Löten, Bonden, Pressen o.ä. kontaktiert werden.

Der elektrooptische Effekt, der vorzugsweise auf der Doppelbrechung des FLC Materials oder auf der anisotropen Absorption eines eingemischten dichroitischen Farbstoffs beruht, wird zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren (Polarisationsfolien) bzw. einem Polarisator ('guest-host' Modus, reflektiver Modus) sichtbar.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen FLC-Displays kann nach grundsätzlich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise bei Tsukuda beschrieben sind.

Auf die in dieser Anmeldung zitierten Literaturstellen wird ausdrücklich Bezug genommen; sie sind durch Zitat Bestandteil der Beschreibung.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

Beispiele

20

5

10

15

Beispiel 1:

Synthese von 2-{4-{2,2-Difluor-2-(1,1,2,2-tetrafluor-2-nonafluorbutyloxy-ethoxy)-ethoxy}-phenyl}-5-octyloxypyrimidin

$$C_8H_{17}O$$

OCH₂CF₂O(CF₂)₂O(CF₂)₃CF₃

25

Eine Suspension von Natriumhydrid in trockenem Dimethylformamid wird vorgelegt und bei 0°C eine Lösung von 2-{4-[2,2-Difluor-2-(1,1,2,2-tetrafluor-2-nonafluorbutyloxy-ethoxy]-phenyl}-pyrimidin-5-ol (erhalten durch Williamson-

5

10

Veretherung von 5-Benzyloxy-2-(4-hydroxyphenyl)-pyrimidin mit Toluol-4-sulfonsäure-2,2-difluor-2-(1,1,2,2-tetrafluor-2-nonafluorbutyloxy-ethoxy)-ethylester und anschließender Hydrierung) im gleichen Lösemittel zugetropft. Man rührt bei Raumtemperatur, bis die Gasentwicklung beendet ist und tropft anschließend die äquivalente Menge 1-Bromoctan zu. Es wird 4-6 h auf ca. 60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen gibt man die Reaktionsmischung auf Eiswasser und extrahiert mehrmals mit Dichlormethan. Die vereinigten org. Extrakte werden mit ges.

Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt.

Phasenübergänge (in °C): X 45 S_c 81 S_A 94 I.

Beispiel 2: Mischungsbeispiel

Komponente	Gewichtsanteil [%]
C_8H_{17} \longrightarrow $OCH_2CF_2O(CF_2)_2OC_4F_9$	0,41
C_8H_{17} \sim	1,25
C_8H_{17} \sim	0,41
C_8H_{17} \sim	4,5

Komponente	Gewichtsanteil [%]
$C_{10}H_{21}$ \longrightarrow $OCH_2CF_2O(CF_2)_2OC_4F_9$	0,41
$C_{10}H_{21}$ — OCH ₂ CF ₂ O(CF ₂) ₂ OC ₆ F ₁₃	0,41
$C_{10}H_{21}$ \longrightarrow $OCH_2(CF_2)_3O(CF_2)_4OC_4F_9$	4,91
$C_8H_{17}O$ \longrightarrow $OCH_2CF_2O(CF_2)_2OC_4F_9$	13,5
$C_8H_{17}O - (CF_2)_2OC_6F_{13}$	5,8
$C_8H_{17}O - (CF_2)_3O(CF_2)_4OC_4F_9$	9,2
$C_9H_{19}O - \underbrace{ \begin{array}{c} N \\ - N \end{array}} - OCH_2CF_2O(CF_2)_2OC_4F_9$	13,5
$C_{10}H_{21}O = -N -OCH_2CF_2O(CF_2)_2OC_4F_9$	4,5
$C_{10}H_{21}O - $	13,5

Komponente	Gewichtsanteil [%]
$C_{10}H_{21}O - $	8,9
$C_{12}H_{25}O$ \longrightarrow $OCH_2CF_2O(CF_2)_2OC_4F_9$	4,5
C ₁₀ H ₂₁ O O O OCH ₂ CF ₂ O(CF ₂) ₂ OC ₄ F ₉	4,4
C ₈ H ₁₇ ——N——————————————————————————————————	6,6
	3,3

WO 99/05238 PCT/EP98/04548

41

Patentansprüche:

5

10

15

20

- 1. Ferroelektrische Aktivmatrix-Flüssigkristalldisplay, enthaltend einen ferroelektrischen Flüssigkristall, der eine "spontaneous-bookshelf'-Geometrie ausbildet.
- 2. Ferroelektrische Aktivmatrix-Flüssigkristallanzeige mit einem ferroelektrischen Flüssigkristall, wobei der Flüssigkristall eine oder mehrere mesogene Verbindungen enthält und wobei diese mesogenen Verbindungen eine Kernstruktur aus zwei oder mehr Ringverbindungen und eine oder zwei Seitenketten enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine mesogene Verbindung mindestens eine teiloder perfluorierte Seitenkette aufweist.
- 3. Verwendung eines ferroelektrischen Flüssigkristalls, der eine "spontaneousbookshelf"-Geometric ausbildet, in Aktivmatrix-Displays.
- 4. Verwendung eines ferroelektrischen Flüssigkristalls, der eine oder mehrere mesogene Verbindungen enthält, wobei diese mesogenen Verbindungen eine Kernstruktur aus zwei oder mehr Ringverbindungen und eine oder zwei Seitenketten enthalten und wobei mindestens eine mesogene Verbindung mindestens eine teiloder perfluorierte Seitenkette aufweist, in Aktivmatrix-Displays.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09K19/02 C09K19/46

IFC 0	CU9K19/U2	C09K19/46	

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) $IPC \ 6 \ C09K$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 15092 A (MINNESOTA MINING & MFG) 23 May 1996 see page 4, line 6 - line 14 see page 7, line 5 - page 9, line 47 see page 11, line 26 - line 37	1-4
v	see page 88, line 5 - page 89, line 5	
1	EP 0 717 305 A (CANON KK) 19 June 1996 see column 2, line 1 - line 10	1-4
Y	EP 0 694 599 A (CANON KK) 31 January 1996 see page 2, line 27 - line 42 see page 3, line 4 - line 33 see page 4, line 19 - page 18, line 15	1-4
	-/	

X Further documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.
 Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of theinternational search 25 November 1998	Date of mailing of the international search report 30/11/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Puetz, C

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT



mational Application No PCT/EP 98/04548

Category "	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	EP 0 592 092 A (FUJITSU LTD ;MITSUI TOATSU CHEMICALS (JP); SANYO CHEMICAL IND LTD) 13 April 1994 see page 2, line 1 - line 3 see page 9, line 36 - line 40	1		
,				



information on patent family members

PCT/EP 98/04548

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9615092	A	23-05-1996	US	5482650 A	09-01-1996
			CA	2205170 A	23-05-1996
			CN	1166823 A	03-12-1997
			EP	0792255 A	03-09-1997
			JP	10508845 T	02-09-1998
EP 0717305	Α	19-06-1996	JP	5002376 A	08-01-1993
			AT	150570 T	15-04-1997
			CA	2049624 A	23-02-1992
			CA	2049624 C	05-09-1995
			CA	2153707 A	23-02-1992
			DE	69125228 D	24-04-1997
			DE	69125228 T	28-08-1997
•			EP	0473058 A	04-03-1992
			ES	2098286 T	01-05-1993
			US	5479283 A	26-12-1995
			US	5396352 A	07-03-1995
EP 0694599	Α	31-01-1996	JP	8092560 A	09-04-1996
			US	5641427 A	24-06-1997
EP 0592092	Α	13-04-1994	JP	6122875 A	06-05-1994
			DE	69309836 D	22-05-1997
			DE	69309836 T	24-07-1997
			US	5348685 A	20-09-1994

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04548

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 6 C09K19/02 C09K19/46 IPK 6

Nach der Internationalen Pateritidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 CO9K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategories	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Sale Assessed Ass
	To the state of th	Betr. Anspruch Nr.
Υ	WO 96 15092 A (MINNESOTA MINING & MFG)	1-4
	23. Mai 1996	
	siehe Seite 4, Zeile 6 - Zeile 14	
•	siehe Seite 7, Zeile 5 - Seite 9, Zeile 47	
	siehe Seite 11, Zeile 26 - Zeile 37	
	siehe Seite 88, Zeile 5 - Seite 89, Zeile 5	
Υ	EP 0 717 305 A (CANON KK) 19. Juni 1996	14
	siehe Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 10	1-4
Υ	EP 0 694 599 A (CANON KK) 31. Januar 1996	1-4
	siehe Seite 2, Zeile 27 - Zeile 42	
	siehe Seite 3, Zeile 4 - Zeile 33	
	siehe Seite 4, Zeile 19 - Seite 18, Zeile 15	
	-/- -	
	·	

X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
---	---

Siehe Anhang Patentlamilie

- Besondere Kalegorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" ätteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedaturn veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden "Y" soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,

Fax: (+31-70) 340-3016

- T Spätere Veröffentlichung, die nach deminternationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung miteiner oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Puetz. C

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 25. November 1998 30/11/1998 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04548

		8/04548				
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
A	EP 0 592 092 A (FUJITSU LTD ;MITSUI TOATSU CHEMICALS (JP); SANYO CHEMICAL IND LTD) 13. April 1994 siehe Seite 2, Zeile 1 - Zeile 3 siehe Seite 9, Zeile 36 - Zeile 40		1			
	У раз — — по повершения при на пределения по пределения	- and and a second seco				
,						

INTERNATIONALER CHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröttentliurungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen PCT/EP 98/04548

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument WO 9615092 A		m Recherchenbericht Datum der eführtes Patentdokument Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentlamilie		Datum der Veröffentlichung	
		Α	23-05-1996	US	5482650 A	09-01-1996	
				CA	2205170 A	23-05-1996	
				CN	1166823 A	03-12-1997	
				EP	0792255 A	03-09-1997	
				JP	10508845 T	02-09-1998	
EP	0717305	A	19-06-1996	JP	5002376 A	08-01-1993	
				AT	15 0570 T	15-04-1997	
				CA	2049624 A	23-02-1992	
				CA	2049624 C	05-09-1995	
				CA	2153707 A	23-02-1992	
				DE	69125228 D	24-04-1997	
				DE	69125228 T	28-08-1997	
				EP	0473058 A	04-03-1992	
				ES	2098286 T	01-05-1993	
			•	US	5479283 A	26-12-1995	
	*******			US	5396352 A	07-03-1995	
EP	0694599	Α	31-01-1996	JP	8092560 A	09-04-1996	
				US	5641427 A	24-06-1997	
EP	0592092	Α	13-04-1994	JP	6122875 A	06-05-1994	
				DE	69309836 D	22-05-1997	
				DE	69309836 T	24-07-1997	
				US	5348685 A	20-09-1994	

This Page Blank (uspto)